

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-321206

(43)Date of publication of application : 11.11.2003

(51)Int.Cl.

C01B 3/38
 C01B 3/48
 H01M 8/06
 // H01M 8/10

(21)Application number : 2002-132326

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD

(22)Date of filing : 08.05.2002

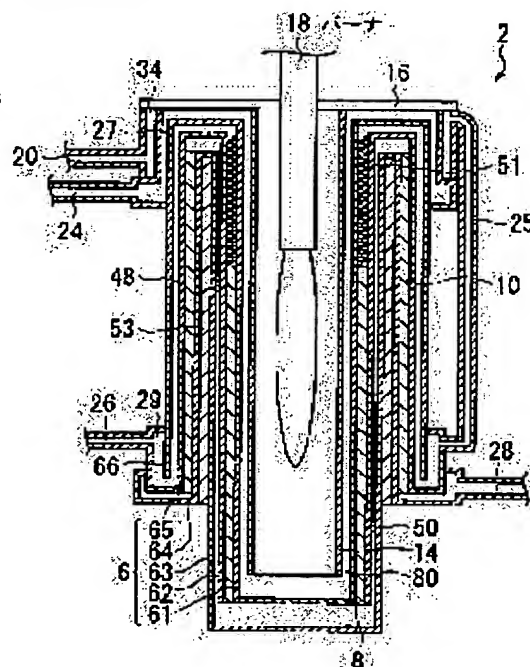
(72)Inventor : KOMIYA JUN

(54) SINGLE TUBULAR CYLINDER TYPE REFORMING APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a small-sized single tubular cylinder type reforming apparatus which has high efficiency and a good starting property for a fuel cell of a solid polymer form.

SOLUTION: The reforming apparatus provided with a reforming catalytic layer, a shift layer, a burner, and the like, is composed so that a water heating path being at the top of the reforming apparatus, which is provided along the exterior surrounding of an exhaust gas passage from the burner, is linked with a supply inlet of a raw material gas provided at the bottom of the reforming apparatus by using a connecting tube; and the water heater in the water heating path is mixed with the raw material gas to send them to the reforming catalytic layer. Thereby, a heating structure for water is simplified, the reforming apparatus can be designed to be small-sized and light in weight, the manufacturing cost is reduced as well as the exhausted gas can be effectively used, resulting in providing the reforming apparatus which has high efficiency and the good starting property.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-321206

(P2003-321206A)

(43)公開日 平成15年11月11日(2003.11.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
C 0 1 B 3/38		C 0 1 B 3/38	4 G 1 4 0
	3/48		5 H 0 2 6
H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	G 5 H 0 2 7
// H 0 1 M 8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002-132326(P2002-132326)

(22)出願日 平成14年5月8日(2002.5.8)

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72)発明者 小宮 純

東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯
株式会社内

(74)代理人 100077827

弁理士 鈴木 弘男

Fターム(参考) 4G140 EA03 EA06 EB03 EB04 EB12

EB24 EB33 EB35 EB42 EB44

EB46

5H026 AA06 HH03

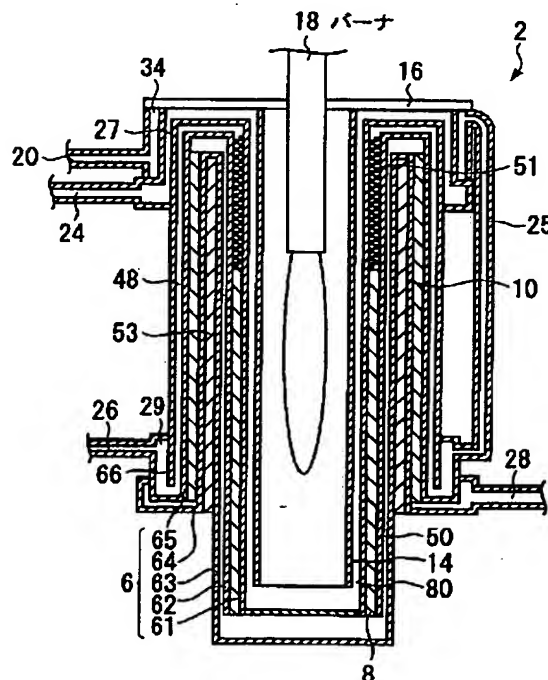
5H027 AA06 BA01 BA17

(54)【発明の名称】 単管円筒式改質器

(57)【要約】

【課題】 小型で、効率が高く、起動性のよい固体高分子形燃料電池用の単管円筒式改質器を提供する。

【解決手段】 改質触媒層と、シフト層と、バーナ等とを備えた改質器において、改質器上部であってバーナからの排ガス通路の外周に設けられた水加熱路と改質器下部に設けられた原料ガスの供給口とを連結管で連結し、水加熱路で加熱された水を原料ガスと混合させ、改質触媒層に送るように構成した。これにより、水の加熱構造が簡略化され、改質器の小形軽量化が図れ、製造コストが低減し、また排ガスを有効利用でき、高い熱効率と起動性のよい改質器を提供することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 同心状に配置した複数の直立した円筒筒体と、該円筒筒体の内部にこれと中心軸を同軸にして配置された輻射筒と、該輻射筒の中心部分上部に配置されたバーナとを備え、前記円筒筒体によって区画された間隙で、下方に向けて流路が形成された間隙に改質触媒を充填した単管円筒式改質器において、前記バーナからの燃焼排ガスを前記輻射筒の外周を通過し、改質器の外方に周状に形成された伝熱路から排出する排ガス通路と、

前記改質触媒を充填した改質触媒層の外周に設けられ、該改質触媒層と下端で接続し、上方に向けて流路が形成された通路と、

前記通路の外周に設けられ、該通路の終端から反転して下方に向けて流路が形成された CO 変成触媒層と、

前記円筒筒体の上部で前記伝熱路の外周に配置され、前記バーナの燃焼排熱により水を加熱する水加熱路と、

前記 CO 変成触媒層の外周に形成され、原料ガスの流入口が下端に接続され、前記改質触媒層の流入部に上端で接続する加熱路と、

前記水加熱路と前記加熱路の下端とを接続する連結管と、を備えたことを特徴とした単管円筒式改質器。

【請求項 2】 前記加熱路の外周に CO 除去触媒層を設けたことを特徴とした請求項 1 に記載の単管円筒式改質器。

【請求項 3】 前記水加熱路の外周に CO 除去触媒層を設けたことを特徴とした請求項 1 に記載の単管円筒式改質器。

【請求項 4】 前記 CO 変成触媒層の厚さを、該 CO 変成触媒層内の改質ガスの流通方向に沿って変化させたことを特徴とした請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の単管円筒式改質器。

【請求項 5】 前記通路内を螺旋状に区画したことを特徴とした請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の単管円筒式改質器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、都市ガスや LPG 等の炭化水素系燃料を水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを製造する単管円筒式改質器に関し、特に固体高分子形燃料電池に用いる改質器に関する。

【0002】

【従来技術】改質器は、都市ガスや LPG 等の原料ガスを水蒸気改質して水素濃度の高い改質ガスを生成する装置であり、光ファイバーや半導体の製造過程や燃料電池等で使用する水素を製造するために、広く使用されている。

【0003】改質器による水蒸気改質反応は吸熱反応であるため、反応を持続させるため加熱が必要で、通常バーナ等の燃焼装置を改質器に付設し、燃料電池からの余

剰水素や改質原料ガスをバーナで燃焼させて加熱している。比較的小容量の水素を製造する改質器としては、例えば特開平 11-11901 に開示されているような単管円筒式改質器が知られている。この単管円筒式改質器は、2つの円筒間に触媒層を内蔵させた円筒容器の中心にバーナ等の加熱手段を設け、触媒層を加熱手段で加熱し触媒層に通した原料ガスを水蒸気により改質するように構成している。

【0004】また、本出願人は、特願平 11-241068 にて単管円筒式改質器、それを用いた燃料電池、及びその運転方法について出願している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、固体高分子形燃料電池を家庭や自動車等に用いる場合には、単管円筒式改質器を含む改質装置全体の小型軽量化が必須条件であり、また効率のより高い運転と運転開始の立ち上り時間を短縮させる等の各種の改良が必要とされている。

【0006】例えば、原料ガスの効率的な予熱による燃料の削減、蒸気発生器の過熱防止による使い勝手の向上、改質器内部の必要な温度の保持と熱量の有効利用による高効率化、有効な断熱構造による外部への放熱の抑制、内部温度差によって生じる熱応力を緩和して高い耐久性の実現、反応熱を有効利用して蒸気発生効率化、運転状態の変動に効率的に対応可能な運転方法等が求められている。

【0007】また、従来の単管円筒式改質器で生成された改質ガスには 10% 程度の CO が含まれており、固体高分子形燃料電池の燃料に用いる場合、CO 変成器を設けて CO 濃度を 0.5% 程度まで減少させた上で、さらに CO 選択酸化器を設けて CO 選択酸化反応を行なわせ、CO 濃度を 10ppm 程度にまで低減させる必要がある。ところが、そのために CO 変成器および、CO 選択酸化器を単管円筒式改質器と個別に設けると、小型化、高効率、起動性の面から好ましくない。

【0008】また特願平 11-241068 号の出願における単管円筒式改質器では、外部への熱の無駄な放出や各部での熱の出入りが適切に行なわれていないという問題があった。

【0009】また、改質器の内部に水の下流の部分があったため、加熱されることにより内部に気泡が発生し、水（水蒸気）の流れが脈動となってしまうことがある。また、構造が複雑となり、製造コストの上昇、重量、容積の増大を招いていた。内部に收容している水の量が多く、かつ容器の熱容量等も大きいため、貯蔵されている水の加熱等に時間がかかり始動性を悪くしていた。

【0010】更に、シフト層内部での触媒の温度が適切に制御できず、触媒の反応効率が低かった。例えばシフト層の流入部での温度を 270℃ とし、その温度を直線

的に低下させて流出部での温度を例えば 170℃程度にすることが全体の改質器の構成から好ましい状態であるとしても、実際には、改質触媒層からシフト層に伝達される熱量や加熱路を通る水に吸収される熱量等が適切に設定されておらず、シフト層の中段での触媒温度の低下が発生していた。そのため、充填されている触媒が 100%反応せず、理論値より多くの量のシフト触媒を充填しなければならなかった。

【0011】本発明は上述の点にかんがみてなされたもので、COの含有濃度が低く、効率的で、良好な起動性を有し、かつ小型軽量化を実現し、更に熱的に安定した無駄のない単管円筒式改質器を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため、単管円筒式改質器を次のように構成した。

【0013】1、同心状に配置した複数の直立した円形筒体と、該円形筒体の内部にこれと中心軸を同軸にして配置された輻射筒と、該輻射筒の中心部分上部に配置されたバーナとを備え、前記円形筒体によって区画された間隙で、下方に向けて流路が形成された間隙に改質触媒を充填した単管円筒式改質器において、前記バーナからの燃焼排ガスを前記輻射筒の外周を通過し、改質器の外方に周状に形成された伝熱路から排出する排ガス通路と、前記改質触媒を充填した改質触媒層の外周に設けられ、該改質触媒層と下端で接続し、上方に向けて流路が形成された通路と、前記通路の外周に設けられ、該通路の終端から反転して下方に向けて流路が形成されたCO変成触媒層と、前記円形筒体の上部で前記伝熱路の外周に配置され、前記バーナの燃焼排熱により水を加熱する水加熱路と、前記CO変成触媒層の外周に形成され、原料ガスの流入口が下端に接続され、前記改質触媒層の流入部に上端で接続する加熱路と、前記水加熱路と前記加熱路の下端とを接続する連結管と、備えたことを特徴とした単管円筒式改質器。

【0014】2、前記加熱路の外周にCO除去触媒層を設けたことを特徴とした1に記載の単管円筒式改質器。

【0015】3、前記水加熱路の外周にCO除去触媒層を設けたことを特徴とした1に記載の単管円筒式改質器。

【0016】4、前記CO変成触媒層の厚さを、該CO変成触媒層内の改質ガスの流通方向に沿って変化させたことを特徴とした1～3のいずれか1に記載の単管円筒式改質器。

【0017】5、前記通路内を螺旋状に区画したことを特徴とした1～4のいずれか1に記載の単管円筒式改質器。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明にかかる単管円筒式改質器の実施の一形態を図を用いて説明する。

【0019】図1に、単管円筒式改質器の概略構成を示す。

【0020】改質器2は、中心軸を同一にして設けられた第1筒体61から第6筒体66までの複数の筒体と、各筒体間で形成された空隙と、第1筒体61の中心に設けられたバーナ18と、各筒体によって形成された空間内に設けられた改質触媒層8、CO変成触媒層10（以下シフト層10ともいう。）等から構成されている。

【0021】改質器2の側面には、水の供給口20、燃焼排ガスの取出口24、原料ガスの供給口26、改質ガスの取出口28等が設けてある。

【0022】第1筒体61の内側には中心軸を同じくして円筒状の伝熱隔壁14（輻射筒）が底板71との間に適度な間隔を設けて配置しており、その空隙が排気通路80となっている。排気通路80は、上部でバーナ取付台16の下側に沿って外周に広がるとともに下方に流れる伝熱路27に連続している。伝熱路27には、燃焼排ガスの取出口24が接続し、バーナ18での燃焼排ガスを流通、排気させる。バーナ18は、伝熱隔壁14の内側にバーナ取付台16を介して取り付けられている。

【0023】水加熱路34は、伝熱路27の外周に設けられ、供給口20に対向した位置に接続された連結管25により原料ガスの供給路29に接続している。供給路29には、上記原料ガスの供給口26が連結管25の接続部に対面して接続している。

【0024】次に、各筒体間について説明する。

【0025】第1筒体61と第2筒体62の間は、上部が予熱層51であり、その予熱層51の下部が改質触媒層8となっている。予熱層51は上部で、原料ガスの供給路29に接続している加熱路48に連結し、加熱路48を介して原料ガスと水（蒸気等）が流入される。予熱層51の内部には、伝熱性の高い所定の形状の金属製充填物が充填しており、予熱層51の内部を通過するガス等を加熱する。

【0026】改質触媒層8には、原料ガスを水蒸気改質する改質触媒が充填しており、下部で第1筒体61の底板71と、第3筒体63の底板73との間に形成された空間を介して通路50の下端に連通している。これら底板71と底板73との間の間隙は、バーナ18の火炎の断熱層としての機能も有している。更に改質触媒層8は排気通路80と接しているため、排気通路80から熱が改質触媒層8に伝達され、効率よく改質反応を起こすようになっている。

【0027】第2筒体62と第3筒体63の間は、所定の幅の通路50となっており、通路50は4本の丸棒81で螺旋状に区画されている。これにより、改質触媒層8を出たガスは、通路50を通る際、保有する熱を第2筒体62を介して改質触媒層8に伝達して加熱するとともに、通過ガスおよび改質触媒層8の周方向の温度差を減少させることができる。

【0028】第3筒体63と第4筒体64との間は隙間が形成しており、そこには断熱材53が充填され熱の伝達を遮断する。第4筒体64と第5筒体65との間には、CO変成触媒が充填されたシフト層（CO変成触媒層）10が形成しており、シフト層10で、CO変成反応を行なう。シフト層10の上部は通路50に接続し、下部は改質ガスの取出し口28に接続している。

【0029】改質ガスの取出し口28は、例えばリン酸形燃料電池（図示せず）の燃料ガス供給管に接続し、改質ガスの取出し口28から取り出された所定の濃度の水素を含有した改質ガス（燃料ガス）が燃料電池の燃料極側に供給され、それにより燃料電池での発電作用などがなされる。

【0030】次に、改質器2の作動について説明する。

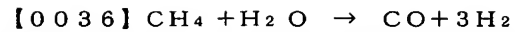
【0031】まず、水の供給口20から改質用水を供給し、バーナ18を点火し、改質器2の内部を加熱する。バーナ18による加熱は、火炎からの輻射熱によって伝熱隔壁14を加熱し、また燃焼排ガスが伝熱隔壁14と第1筒体61の間を通過して燃焼排ガスの取出し口24から排気されることにより、原料ガスの改質触媒層8への導入部分と、改質触媒層8と、予熱層51と、水加熱路34とを内側より加熱する。

【0032】水加熱路34で加熱された水は連結管25を通り、供給路29に流入する。供給路29で原料ガスの供給口26より供給された原料ガスと水とが混合され、加熱路48内を上昇する。

【0033】このように、バーナ18の燃焼により、比較的短時間で改質器2の起動に必要な温度や水蒸気を得ることができる。また、バーナ18の燃焼排ガスが、伝熱隔壁14と第1筒体61の間、及び伝熱路27内を通過することにより、燃焼排ガス中に含まれる熱が吸収され、熱を有効に利用して効率を向上させることができる。

【0034】原料ガスは、都市ガス等の炭化水素系燃料であり、供給口26から供給されると、連結管25からの水蒸気とともに第5筒体65と第7筒体67の間の加熱路48を通り、予熱層51に送られる。加熱路48では、始動時等加熱路48に接するシフト層10の温度が低い時には、水蒸気や原料ガスがシフト層10を加熱する。また、通常運転時には、シフト層10の熱を水蒸気や原料ガスが吸熱する。

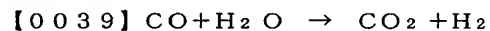
【0035】原料ガスが予熱層51に入ると、予熱層51内に充填されている充填物はバーナ18からの熱により加熱されていることから、原料ガスはその熱を吸収し、改質反応に必要な所定の温度以上に加熱されて改質触媒層8内に進入する。また、予熱層51は温度の低い原料ガスや水蒸気が順次供給されることから、この入口付近において温度を低く抑えられる。改質触媒層8に進入した原料ガスは、例えばメタンガスの場合次の反応で改質される。



改質触媒層8における改質反応は吸熱反応であることから、バーナ18の燃焼熱を吸収して反応が進行する。具体的には、バーナ18の燃焼排ガスが伝熱隔壁14と改質触媒層8の間の排気通路80を通過するときに、燃焼排ガスの熱が改質触媒層8に吸熱され、改質触媒層8では温度上昇を伴いながら改質反応が行なわれる。改質ガスは反応がほぼ平衡になると、改質触媒層8の下部から出て、下端で反転して通路50内を上昇する。

【0037】通路50の内部には丸棒81が螺旋状に設けられており、改質ガスは螺旋状に上昇して改質触媒層8との間で、周方向の温度差がなく熱交換がされる。また通路50の上端は、比較的溫度が低い原料ガスや水蒸気が流入する予熱層51に接しており、これによりガスの温度がより低下され、CO変成反応に適した温度で上部から出て反転してシフト層10内に進入する。

【0038】シフト層10では次のようなCO変成反応が行われる。



シフト層10でのCO変成反応は発熱反応であるが、加熱路48を流通する水蒸気や原料ガスが発熱反応による熱を吸収するため、シフト層10は適温に保たれる。シフト層10を出たガスは、取出し口28より改質器2の外部に取り出される。また前述したように、通路50とシフト層10との間には断熱材53が充填されていることから、通路50の熱を遮断し、通路50での熱が直接伝わってシフト層10を加熱することではなく、シフト層10を所定の温度に保持できる。

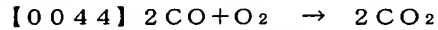
【0040】改質器2から取り出された改質ガスは、シフト層10を通過した状態なのでCO濃度が0.5%程度含まれており、このままでは燃料電池に供給して発電することができない。そのために別置きのCO除去反応器に送り、CO濃度を10ppm以下まで低減させてから燃料電池に供給して発電する。また、固体電解質型燃料電池の燃料極からのオフガスを、バーナ18での燃焼用ガスとして使用してもよい。

【0041】このように改質器2は、水の加熱に関する構造が特に簡素化されており、従来の改質器に比較して製造コスト、重量、容積等が著しく低減される。また、改質器2の本体の熱容量、および改質器2の内部に収容される水の容量も小さくできることから、始動時の温度上昇が早く、従来の改質器より始動性を良好にできる。

【0042】図2に改質器の他の例を示す。図2に示す改質器3は、上記改質器2の外周部、すなわちシフト層10の外周に加熱路48を介してCO除去触媒層（PROX層）12を設けている。CO除去触媒層12には、CO選択酸化触媒が充填しており、COの含有量をppm単位にまで低減させる酸化反応を行なう。CO除去触媒層12は、上部に流入口15を有し、下部に流出口17を有している。例えば、改質ガスの取出し口28と流

入口15とを接続し、CO除去触媒層12内に改質ガスを供給し、内部でCO選択酸化反応を行わせ、流出口17から改質ガスを取り出す。その際、適宜空気（酸素）を改質ガスに混入させる。

【0043】PROX層12では、次のような反応が行われる。



PROX層12での反応が終了した改質ガスは、例えば水素75%、メタン5%、二酸化炭素19%、窒素1%、一酸化炭素10ppm以下を含むガスとして、流出口17から取出される。このような改質ガスは、一酸化炭素濃度が10ppm以下であるので、固体高分子形燃料電池に直接供給し、固体高分子形燃料電池の燃料ガスとして使用することができる。

【0045】この改質器3によれば、簡素な構造でCO除去触媒層12の温度を低く保持することができ、水素の消費を抑えて、COをより低減させることができる。図2において、図1と同じ参照番号は同じ構成部分を示す。

【0046】図3に示した改質器4は、水加熱路34の外周にCO除去触媒層12を設けている。このようにしても、CO除去触媒層12の温度を低く保持することができる。CO除去触媒層12の作用は、図2の改質器3と同様である。

【0047】図4に他の例を示す。図4に示す改質器5は、シフト層10の厚みを改質ガスの流れの方向に沿って徐々に薄く形成し、それとともに断熱材53の厚みを増加させている。このような構成にすると、改質触媒層8からシフト層10に伝達される熱の量をシフト層10の上流側で大きくし、下流側で小さくすることによって、シフト層10の下流側の温度が上昇することを防ぐことができる。これによりシフト層10の出口付近の温度が低くなり、CO変成反応がより進むようになる。

【0048】更に、シフト層10の厚みの変更を図4に示すように連続したものではなく、シフト層10の直径を段階的に変化させて行わせてもよい。このようにしても、熱の伝達量を適宜調整し、かつ下流側での温度の上昇を防ぐことができ、直径を適宜選択することによりシフト層10における温度勾配を適切に設定することができる。図4において、図1と同じ参照番号は同じ構成部分を示す。

【0049】また、シフト層10の厚みを変更した改質器5等にCO除去触媒層12を上述したように設けてもよい。

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、次のような極めて優れた効果が得られる。

【0051】内筒の数を減少させて内部構造が簡略化でき、改質器の製造コストを低下できる。同一の処理量の改質器と比較して、改質器本体を小形、軽量化することができる。

【0052】排熱を少なくでき、熱を有効利用して、高い熱効率を実現できる。

【0053】水の容量等を少なくして改質器の熱容量を小さくできるので、各部の温度上昇率を高くすることができ、始動性を良好にできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる単管円筒式改質器の概略構成を示す縦断面図である。

【図2】本発明にかかる単管円筒式改質器の他の例の概略構成を示す縦断面図である。

【図3】本発明にかかる単管円筒式改質器の他の例の概略構成を示す縦断面図である。

【図4】本発明にかかる単管円筒式改質器の他の例の概略構成を示す縦断面図である。

【符号の説明】

2、3、4、5 改質器

6 筒体群

8 改質触媒層

10 CO変成触媒層（シフト層）

12 CO除去触媒層（PROX層）

14 伝熱隔壁（輻射熱）

15 流入口

16 バーナ取付台

17 流出口

18 バーナ

20 水供給口

24 燃焼排ガスの取出口

25 連結管

26 原料ガスの供給口

27 伝熱路

28 改質ガスの取出口

29 供給路

34 水加熱路

48 加熱路

50 通路

51 予熱層

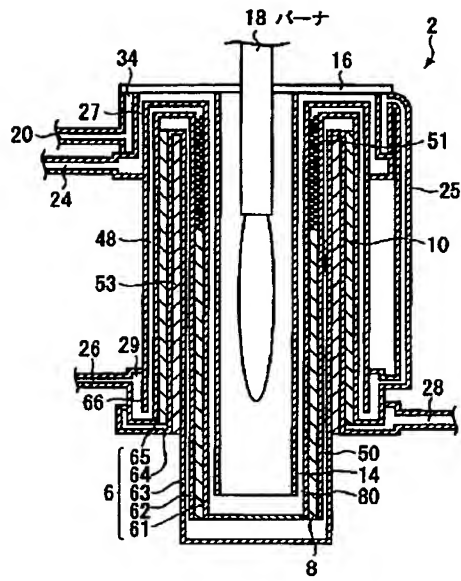
53 断熱材

61～66 第1～第6筒体

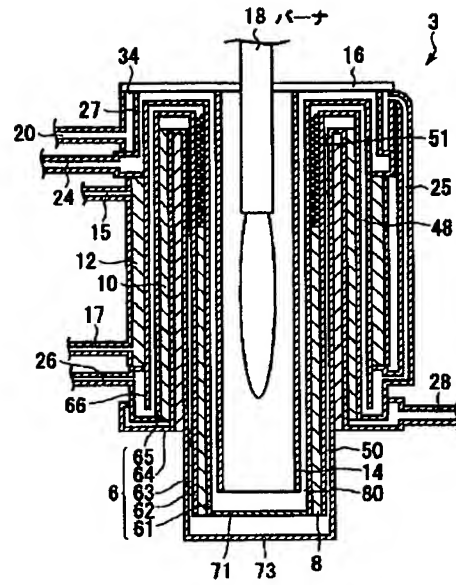
71、73 底板

80 排気通路

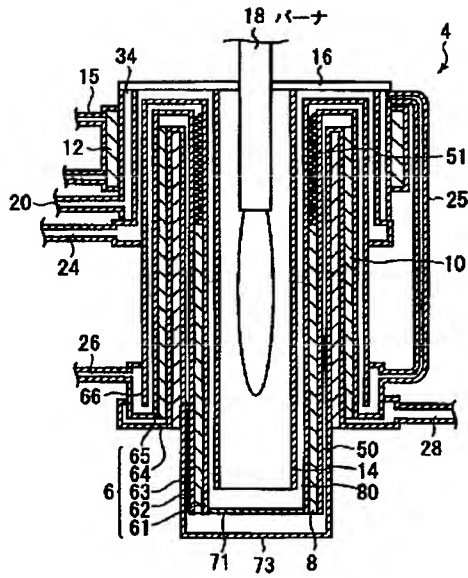
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

